

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-47833

⑬ Int.Cl.³C 08 G 65/32
18/48
C 08 L 71/02

識別記号

NQJ
NDZ
LQB
LQD

庁内整理番号

6917-4J
7602-4J
6917-4J
6917-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)2月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 イオン導伝性ポリマー電解質

⑯ 特 願 平2-32237

⑰ 出 願 平2(1990)2月13日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)4月13日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-93763

㉑ 発 明 者 本 上 憲 治 大阪府高槻市登町2番A-25-106

㉒ 発 明 者 森 茂 男 京都府京都市西京区桂千代原町35-1

㉓ 出 願 人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

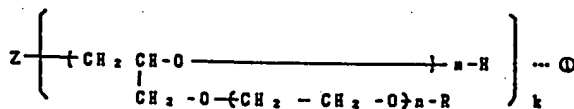
明 細 書

1. 発明の名称

イオン導伝性ポリマー電解質

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式①



(式中、Zは活性水素含有化合物残基、Rは炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルキルアリール基、mは1～250の整数、nは0～25の整数、kは1～12の整数を、それぞれ変わす)で示される骨格を有する平均分子量1000～20000の有機化合物を架橋剤で架橋した有機ポリマーと、可溶性電解質塩化合物から成ることを特徴とするイオン導伝性ポリマー電解質。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、イオン導伝性ポリマー電解質に関するものである。

「従来の技術」

従来のイオン導伝性ポリマー電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシドの有機ポリマー電解質や、特公開62-249361号公報には、多官能性ポリエーテル分子構造のエチレンオキシド部分とプロピレンオキシド部分がランダム共重合した有機ポリマー電解質、特公開63-136408号には、主鎖になるポリエチレンオキシドに対して、側鎖としてエチレンオキシドを付加させてなる分岐ポリエチレンオキシドからなるイオン導伝性ポリマー電解質、特開昭61-83249号には、エチレンオキシドとポリエーテル特性を維持する鎖が得られるように選択された第2モノマー単位とのコポリマー中の溶解塩からなり、前記モノマー単位が30モル%未満の量で存在しており、ポリエーテル鎖の内部にランダムに分布しているイオン伝導性高分子材料、さらに、特開昭55-98480号には、可塑性を持つ高分子

固体物質が更に熱可塑性でかつ交差結合をもたない単独重合体もしくは共重合体の分枝鎖から実質的に構成されているイオン導伝性ポリマー等が記載されている。

「発明が解決しようとする課題」

しかしながら、このような従来のイオン導伝性ポリマー電解質においては、例えば、ポリエチレンオキシドの有機ポリマー電解質は、40℃以上の温度範囲では、比較的良質なリチウムイオン電導度を示すが25℃程度の室温範囲においては、その特性が急激に低下し、電池やエレクトロクロミック等の各種用途に応用することは非常に困難である。

特公昭62-249361号および同昭63-136408号に記載の有機ポリマー電解質は、25℃程度の室温範囲でリチウムイオン電導度の急激な低下はないものの、実用温度範囲として考えられる0℃以下では、その低下が進行してしまい実用的な電導度の値が得られない。

特開昭61-83249号記載の有機ポリマー

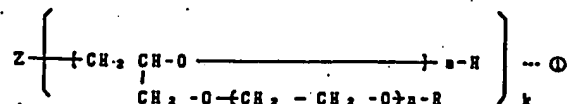
電解質は、エチレンオキシドと他のモノマーをランダム共重合する有機ポリマーで、ランダム共重合することにより有機ポリマーの構造を結果的にアモルファス化しているが、各モノマーの反応性の差によりアモルファス化が不十分で品質も不安定になりやすい。

また、特開昭55-98480号記載の有機ポリマー電解質は熱可塑性であるため、作成されるフィルムは、単純なものしか作成できないうえにフィルムと電極面との密着性が悪くなる。

本発明は、前記課題を解決することを課題とするものである。

「課題を解決するための手段」

すなわち、本発明は、一般式①



(式中、Zは活性水素含有化合物残基、Rは炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリ

3

ール基又はアルキルアリーール基、mは1~250の整数、nは0~25の整数、kは1~12の整数を、それぞれ変わす)で示される骨格を有する平均分子量1000~20000の有機化合物を架橋剤で架橋した有機ポリマーと、可溶性電解質塩化合物から成ることを特徴とするイオン導伝性ポリマー電解質である。

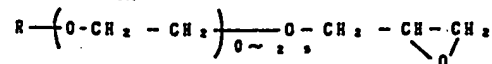
本発明のイオン導電性ポリマー電解質において、有機ポリマーは前記のごとく、一般式①で示される骨格を有する有機化合物を架橋剤で架橋したものである。

一般式①で示される骨格を有する有機化合物としては、活性水素含有化合物にグリシジルエーテル類を、触媒存在下で、分子量が1000~20000、すなわち、一般式①のmが1~250となるように反応させて得たものが挙げられる。

かかる活性水素含有化合物としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュークローズ、ポリグリセリン等の多価アル

アルコール；ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、アニリン、ベンジルアミン、フェニレンジアミン等のアミン化合物；ビスフェノール-A、ハイドロキノン、ノボラック等のフェノール性活性水素化合物；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の一分子中に異種の活性水素含有基を有する化合物等が挙げられる。

活性水素含有化合物と反応させるグリシジルエーテル類としては例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、下記式で示されるアルキル、アルケニル、アリーール又はアルキルアリーールポリエチレングリコールグリシジルエーテル類



5

6

(式中 R は、例えばメチル基、エチル基、ブチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、

sec-ブチル基、tert-ブチル基等の分枝アルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ノニルフェニル基トリル基等のアルキルアリール基等の炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルキルアリール基を要せず)

等が挙げられる。

尚、グリシジルエーテル類を反応させる場合、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等の他のアルキレンオキシド類を、有機ポリマーの本質的特性が変化しない範囲において、併用してもかまわない。

反応に使用する触媒としては、ソジウムメタレート、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸リチウム等の塩基性触媒が一般的であるが、ボロントリフルオライドのような酸性触媒やトリメチルアミン、トリエチルアミンのようなアミン系触媒も有用である。

尚、触媒の使用量は、任意である。

一般式①で示される骨格を有する有機化合物を架橋する際の架橋剤としては例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソボロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート、リジンエステルトリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート、ビュレット結合HMDI、イソシアネート結合HMDI、トリメチロールプロパンTDI 3モル付加体または、これらの混合物等が挙げられる。

一般式①で示される骨格を有する有機化合物を

7

架橋剤を用いて架橋する場合、その反応割合は、一般式①で示される骨格を有する有機化合物末端の水酸基に対して架橋剤中のイソシアネート基数が1~1.5倍になるように配合し反応する。

また、架橋反応を早期に完結させる場合、触媒を用いる。例えば、ジブチルチンジラウレート(DBTDL)、ジブチルチンジアセテート(DBTA)、フェニル水銀プロピオン酸塩、オクテン酸鉛等の有機金属触媒、トリエチレンジアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、テトラメチルグアニジン、トリエチルアミン等のアミン系触媒が挙げられる。

本発明のイオン導伝性ポリマー電解質は、前記のようにして得られた有機ポリマーに可溶性電解質塩化合物をドーピングすることによって得られる。

可溶性電解質塩化合物としては例えばLiI、LiCl、LiClO₄、LiSCN、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiC(F₃)SO₃、LiCF₃CO₂、

8

LiHgI₂、NaI、NaSCN、NaBr、KI、CsSCN、AgNO₃又はCuCl₂・Mg(ClO₄)₂などの少なくともLi、Na、K、Cs、Ag、Cu又はMgの1種を含む無機イオン塩、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジブチルナフタレンスルホン酸リチウム、オクチルナフタレンスルホン酸カリウム、ドデシルナフタレンスルホン酸カリウム等の有機イオン塩等が挙げられる。

この可溶性電解質塩化合物の配合割合は、前記有機ポリマーのエチレンオキシドユニット(以下EOという)数に対して、可溶性電解質塩化合物のモル数/EO数が0.0001~5.0となる割合が好ましい。この使用量があまり多すぎると過剰の可溶性電解質塩化合物、例えば無機イオン塩等が溶解せず、単に混在するのみとなり、イオン伝導度を逆に低下させることになる。

また、これらの可溶性電解質塩化合物は、2種

9

10

以上を併用することもでき、そのドーピング方法等については特に制限はないが、例えば、メチルエチルケトン (MEK) やテトラヒドロフラン (THF) 等の有機溶剤に溶解して、有機ポリマーに均一に混合した後、有機溶剤を真空減圧により除去する方法等が挙げられる。

「作用」

本発明は、有機ポリマーが特定構造を有するモノマーを使用することから、その有機ポリマー構造は完全アモルファス化し、主鎖同様の偏斜を有するため、有機ポリマー電解質の結晶化温度が低くなり、可溶性電解質塩化合物例えばリチウム塩を使用した場合リチウムイオンの挙動を容易にし、そのため室温以下の温度範囲においてリチウムイオン伝導度が、より向上し、品質も安定化し、さらに熱硬化性であるため多様な形状をとれ、電極面とも接着性の優れたフィルムが作成でき、非常に実用的に優れたイオン導伝性ポリマー電解質を提供するものである。

「実施例」

11

R: CH₂ -

n: 2

m: 22

上記合成で得た有機化合物 3.6g と LiClO₄ 0.012g、トリレンジイソシアネートを上記有機化合物の 1.5 当量およびジブチルチンジラウレート 0.01g をメチルエチルケトン 3ml に溶解した後、シャーレ上に脱出し、常圧化真空気流中 60℃ で 30 分間放置後、真空度が 1 × 10⁻¹ Torr 以下、温度 80℃ で 8 時間熱処理してメチルエチルケトンを蒸発除去することにより厚さ 50 μm のイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

（実施例 2）

LiClO₄ において、0.012g を 0.06g に代えた以外は、実施例 1 と同様にしてイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

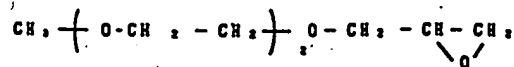
（実施例 3）

一般式①で示される骨格を有する有機化合物として、エチレングリコール 30g に下記式に示す

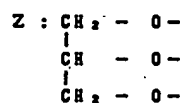
以下に、本発明の実施例を比較例と対比して記述する。

（実施例 1）

一般式①で示される骨格を有する有機化合物として、グリセリン 1 モル (92g) に下記式に示すメチルジエチレングリコールグリシジルエーテル

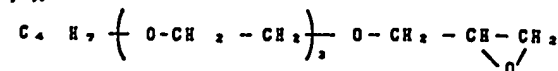


22 モル (3874g) をカセイカリ 0.15 モル (8.4g) 存在下、120℃、6 時間かけ逐次導入して反応させ、同温度で 2 時間かけて反応完結させた後、精製し、平均分子量 4900 (水酸基価より算出、以下同じ) の下記骨格を有する有機化合物 (一般式①に対応、以下同じ) を 3570g 得た。

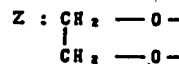


12

n-ブチルトリエチレングリコールグリシジルエーテル



1910g をカセイカリ 6.8g 存在下、120℃、6 時間かけ逐次導入して反応させ、同温度で 2 時間かけて反応完結させた後、精製し、平均分子量 3950 の下記骨格を有する有機化合物を 2094g 得た。



R: C₄H₉ -

n: 3

m: 15

上記合成で得た有機化合物 3.6g と LiClO₄ 0.012g、ビュレット結合 HMDI を上記有機化合物の 0.7 当量およびジブチルチンジラウレート 0.01g をメチルエチルケトン 3ml に溶解した後、シャーレ上に脱出し、常圧化真

13

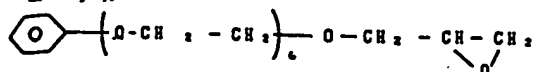
-408-

14

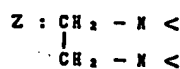
雰囲気中60℃で30分間放置後、真空度が 1×10^{-3} Torr以下、温度80℃で8時間熱処理してメチルエチルケトンを蒸発除去することにより厚さ50μmのイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

(実施例4)

一般式①で示される骨格を有する有機化合物として、エチレンジアミン20gに下記式に示すフェニルヘキサエチレングリコールグリシジルエーテル

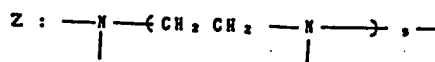


2650gをカセイカリ9.4g存在下、120℃で、6時間かけ逐次導入して反応させ、同温度で2時間かけて反応完結させた後、精製し、平均分子量7870の下記の骨格を有する有機化合物を2360g得た。



15

1920gをカセイカリ6.9g存在下、120℃で、6時間かけ逐次導入して反応させ、同温度で2時間かけて反応完結させた後、精製し、平均分子量13,660gの下記の骨格を有する有機化合物を1598g得た。



n: 3

m: 67

上記合成で得た有機化合物3.6gとLiCl 40.12g、トリレンジイソシアネートを上記有機化合物の1.5当量およびジブチルチンジウレート0.01gをメチルエチルケトン3mlに溶解した後、シャーレ上に液出し、常圧化室雰囲気中60℃で30分間放置後、真空度が 1×10^{-3} Torr以下、温度80℃で8時間熱処理してメチルエチルケトン蒸発除去することにより厚さ50μmのイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

17



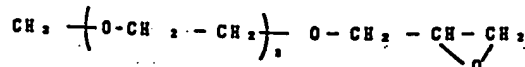
n: 6

m: 19

上記合成で得た有機化合物3.6gとLiCl 40.12g、MDIを上記有機化合物の1.5当量およびジブチルチンジウレート0.01gをメチルエチルケトン3mlに溶解した後、シャーレ上に液出し、常圧化室雰囲気中60℃で30分間放置後、真空度が 1×10^{-3} Torr以下、温度80℃で8時間熱処理してメチルエチルケトン蒸発除去することにより厚さ50μmのイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

(実施例5)

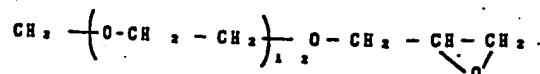
一般式①で示される骨格を有する有機化合物として、ペンタエチレンヘキサミン30gに下記式に示すメチルトリエチレングリコールグリシジルエーテル



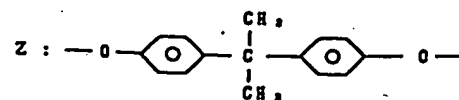
16

(実施例6)

一般式①で示される骨格を有する有機化合物として、ビスフェノールA20gに下記式に示すメチルドデカエチレングリコールグリシジルエーテル



1140gをカセイカリ4.19g存在下、120℃で、6時間かけ逐次導入して反応させ、同温度で2時間かけて反応完結させた後、精製し、平均分子量12710の下記の骨格を有する有機化合物を1060g得た。



n: 12

m: 20

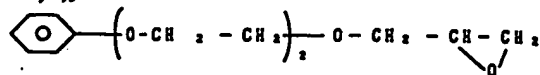
上記合成で得た有機化合物3.6gとLiCl

18

0.40.12g、ビュレット結合HMDIを上記有機化合物の0.7当量およびジブチルチンジラウレート0.01gをメチルエチルケトン3mlに溶解した後、シャーレ上に沈出し、常圧化真空気流中60℃で30分間放置後、真空度が 1×10^{-3} Torr以下、温度80℃で8時間熱処理してメチルエチルケトンを蒸発除去することにより厚さ50μmのイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

(実施例7)

一般式①で示される骨格を有する有機化合物として、モノエタノールアミン20gに下記式に示すフェニルジエチレングリコールグリシジルエーテル



1630gをカセイカリ5.8g存在下、120℃で、6時間かけ逐次導入して反応させ、同温度で2時間かけて反応完了させた後、精製し、平均分

19

8/2、平均分子量3000のランダムエーテル3.6gに、LiClO₄ 0.12gをLiCl 0.40.2gに、それぞれ代えた以外は、実施例1と同様にしてイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

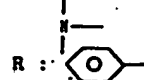
《リチウムイオン伝導度試験》

各々の実施例及び比較例で得た有機ポリマー電解質を白金板ではさみ、電極間の交流インピーダンスを測定し複素インピーダンス解析を行った。その結果を第一表に示す。

さらに、実施例1、2及び比較例については、同結果を第一図に図示する。

21

子炭4830の下記の骨格を有する有機化合物を1430g得た。



n : 2

m : 21

上記合成で得た有機化合物3.6gとLiCl 0.40.12g、トリレンジイソシアネートを上記有機化合物の1.5当量およびジブチルチンジラウレート0.01gをメチルエチルケトン3mlに溶解した後、シャーレ上に沈出し、常圧化真空気流中60℃で30分間放置後、真空度が 1×10^{-3} Torr以下、温度80℃で8時間熱処理してメチルエチルケトンを蒸発除去することにより厚さ50μmのイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

(比較例)

実施例1および2に使用した有機化合物3.6gを、エチレンオキド/プロピレンオキド=

20

第一表

実施例	イオン伝導度 (S / cm)		
	20℃	0℃	-20℃
1	1.8×10^{-5}	3.5×10^{-6}	2.8×10^{-7}
2	1.3×10^{-5}	2.8×10^{-6}	2.0×10^{-7}
3	1.0×10^{-5}	2.2×10^{-6}	1.8×10^{-7}
4	2.8×10^{-5}	4.2×10^{-6}	3.1×10^{-7}
5	2.1×10^{-5}	3.8×10^{-6}	2.9×10^{-7}
6	2.5×10^{-5}	4.0×10^{-6}	3.0×10^{-7}
7	1.8×10^{-5}	3.6×10^{-6}	2.8×10^{-7}
比較例	3.0×10^{-6}	2.3×10^{-7}	1.0×10^{-8} 以下

-410-

22

「発明の効果」

以上の試験結果からみて、本発明の実施例のリチウムイオン伝導度は、比較例よりも優れており、低温になればなるほどその優位性は大きくなる。また、 LiCl 等の可溶性電解質塩化合物のドーピング量も比較例に比べ少量でより高いリチウムイオン伝導度を示すことが明かである点からも、本発明のイオン導伝性ポリマー電解質は実用的優位性が高い。

4. 図面の簡単な説明

第一図は、イオン導伝性ポリマー電解質のイオン伝導度における温度依存性について示したものである。

図中の主な記号

a: 実施例 1

b: 実施例 2

c: 比較例

特許出願人 第一工業製薬株式会社

23

